



高比表面 Al_2O_3 柱撑纳米钛酸盐的制备

杨 娟^{*1} 丁建芳¹ 张莉莉² 陆路德² 汪 信²

(¹ 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(² 南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

关键词: 层状钛酸盐 柱撑 比表面积 孔径分布
分类号: O614.3+1 O614.41+1

0 引 言

近年来, 柱撑法由于可以调节孔道结构和产物性能而被广泛用于制备高比表面的多孔催化剂及催化剂载体材料^[1-3]。柱撑是指在无机层状主体化合物中引入客体聚合物阳离子, 经热处理而形成二维多孔材料的过程^[4]。以柱撑法在层状钛酸盐层间引入 Keggin 离子 ($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (简称 Al_{13}^{7+})) 制备性能优异的多孔催化剂载体材料 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) 已见报道, 但产物比表面积一般在 $120 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右^[5]。如何得到更高比表面积以及单一孔径分布的柱撑产物, 成为层状化合物领域近期研究热点。有文献报道: 通过改变预撑烷基胺的链长, 可以有效控制柱撑产物比表面积, 采用具有长链结构的烷基胺 (如十八胺) 进行预撑, 可以得到高比表面的柱撑产物^[6]。但此方法使得实验周期延长, 成本增大。我们设想, 若能减小层状主体化合物的尺寸, 也应能有助于提高柱撑产物比表面积。但由于纳米级层状钛酸盐主体材料制备困难^[6,7], 所以一直未有关于采用纳米级层状主体通过柱撑法制备高比表面 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的报道。

本文采用平均粒径为 20 nm 的 TiO_2 为原料, 以传统固相反应方法, 制备得到纳米级层状钛酸钾, 并以此为主体材料, 将自制的 Keggin 离子引入层间, 首次制备得到了高比表面孔径分布集中的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 材料。

1 实验部分

1.1 纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的制备及表征

以平均粒径为 20 nm 的 TiO_2 (泰兴纳米材料公司) 和无水 K_2CO_3 为原料, 控制 $\text{TiO}_2\text{:K}_2\text{O}=3.5\text{:}1$ (物质的量之比), 湿法研磨, 100°C 烘干后于马弗炉中 800°C 焙烧 40 h, 中途取出研磨一次 (过量的 K_2CO_3 是为补充焙烧过程中 K^+ 的挥发)。以 Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪 (XRD $\text{CuK}\alpha$, $0.154\,05 \text{ nm}$) 检测产物晶相组成, 室温, 扫描速率 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 以 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察产物形貌, 样品在水中超声分散后置于铜网, 自然晾干, 加速电压 175 kV。

1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的制备及表征

Keggin 离子的制备方法参考文献^[8], 以正丁胺和 AlCl_3 为原料, 将正丁胺液体逐滴滴入搅拌的 AlCl_3 溶液中, 控制碱和 Al 的物质的量之比为 2.5:1, 正丁胺加入 AlCl_3 溶液中, 溶液会变浑浊, 通过搅拌待溶液澄清时, 再继续滴加正丁胺。滴加完毕, 以稀 HCl 调节 pH 值至 4~4.5, 室温静置老化 3 d 备用。

取约 1 g 纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 粉体, 分散于 100 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 中, 60°C 搅拌反应 3 d, 为了使 K^+ 完全被 H^+ 取代, 每天更换新鲜的 HCl, 产物经离心沉淀、洗涤、室温真空干燥后备用, 所得产物为酸交换产物, 记为 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, 为考察 K^+ 是否交换完全, 将酸交换

收稿日期: 2004-04-26。收修改稿日期: 2004-07-09。

江苏省自然科学基金 (No. BK2002100), 江苏大学高级人才启动基金 (No. 1283000050) 资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: yangjuan6347@ujs.edu.cn

第一作者: 杨 娟, 女, 30 岁, 博士, 讲师, 研究方向: 纳米材料的制备及性质研究。

产物准确称量后,以分析纯浓 H_2SO_4 加热溶解,冷却后定容,以 202-GFU 型原子吸收光谱仪测定钾含量,结果为 0.19wt%,基本可忽略。

以正丙胺对钛酸盐进行预撑,取约 1 g $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 粉体,分散于 500 mL 25%(vol)的正丙胺水溶液中,60 °C 搅拌反应 3 d,产物经离心沉淀、洗涤、室温真空干燥后(记为 $\text{pro-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)与新制的 Keggin 离子进行柱撑反应。0.5 g $\text{pro-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 粉体加入 25 mL Keggin 试剂中,80 °C 搅拌反应 8 h 后,离心洗涤,50 °C 真空干燥得 Al_{13}^{7+} 柱撑的层状钛酸盐,记为 $\text{Al}_{13}^{7+}\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$,此样品 500 °C 焙烧 2.5 h,分解掉有机物,生成目标产物 Al_2O_3 柱撑纳米钛酸钾($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)。

制备过程产物层间距的变化由 XRD 进行检测,产物比表面及孔径分布采用美国 Micromeritics AS-AP 2010C 型比表面积测定仪测定,液氮温度下用 N_2 作分析气体,测定吸附-脱附等温线及孔径分布。

2 结果与讨论

文献报道层状钛酸钾的制备一般采用微米级 TiO_2 与 K_2CO_3 为原料经高温固相反应(800~1 300 °C)^[8]。根据固相反应原理,减小原料 TiO_2 粒径可以促进反应过程中大量晶核的形成,从而降低产物尺寸。据此设想,本实验以平均粒径为 20 nm 的 TiO_2 替代传统 TiO_2 为原料参与固相反应,所得产物 XRD 谱图见图 1(a),与标准 JCPDS 卡(JCPDS 32-0861)对比发现采用本实验条件,制备得到了纯的层状 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 。减小 TiO_2 粒径并未影响产物 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的晶体结构。

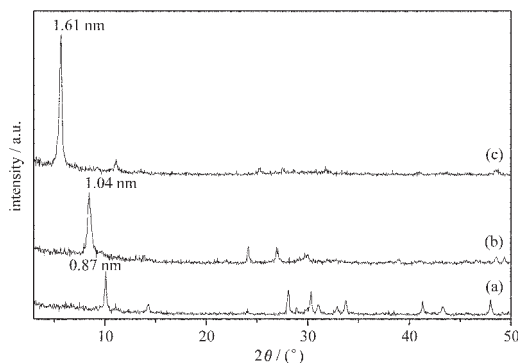


图 1 样品 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of (a) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; (b) $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; (c) $\text{pro-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

图 2 为产物 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ TEM 照片,由图可见,生成的层状 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 基本为棒状,其平均尺寸为 70 nm × 600 nm,由此说明,采用纳米级 TiO_2 为原料,可以制



图 2 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ TEM 照片

Fig.2 TEM image of $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

备得到直径(宽度)为纳米级的层状钛酸钾。

层状钛酸钾由于其较高的层间电荷密度,不具有类似于蒙脱土的溶胀性,柱撑过程必须经历酸交换、烷基胺预撑和聚合物阳离子柱撑的逐步反应过程^[9]。图 1(b)为层状 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 经酸交换后产物 XRD 谱图,与(a)图相比较,酸交换以后,由于层间 K^+ 被 H_3O^+ 所取代^[10],层间距略有增大,对应于 XRD 谱图中, d_{001} 值由 0.87 nm 增大到 1.04 nm。扣除层板厚度 0.57 nm,层间距从 0.30 nm 增大到 0.47 nm。图(c)为经正丙胺预撑后产物 XRD 谱图,由图可见,由于分子尺寸更大的正丙胺分子进入层间,使得层间距进一步增大, d_{001} 值增大到 1.61 nm,层间空间为 1.04 nm。增大的层间距有利于更大尺寸的聚合物阳离子的进入。

图 3(a)为预撑后产物经 Keggin 离子柱撑产物 XRD 谱图,由图可见,随着更大尺寸的 Keggin 离子进入层间,使得产物层间距进一步增大, d_{001} 值增大到 1.77 nm,层间空间进一步增大到 1.2 nm。产物经 500 °C 热处理 2.5 h,分解掉基本全部有机物,生成 Al_2O_3 柱撑产物。由于有机物的分解,使得层间距减小,同时由于焙烧后材料的规整性受到破坏,XRD 谱图中出现了多个衍射峰(图 3(b))。此结果与文献报道基本一致^[5]。通过对产物微结构分析,发现主体化合物尺寸的减小,有利于得到均匀孔结构和高比表面的柱撑产物。

由于层状钛酸盐层间 Al_2O_3 将层板撑开,使得层板内表面得以暴露,因而 Al_2O_3 柱撑产物较之未经柱撑的起始层状钛酸盐,比表面积有很大提高。起始钛酸盐是一种典型的非孔性化合物,其比表面积

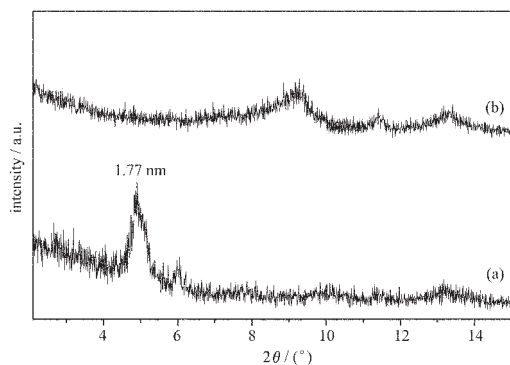
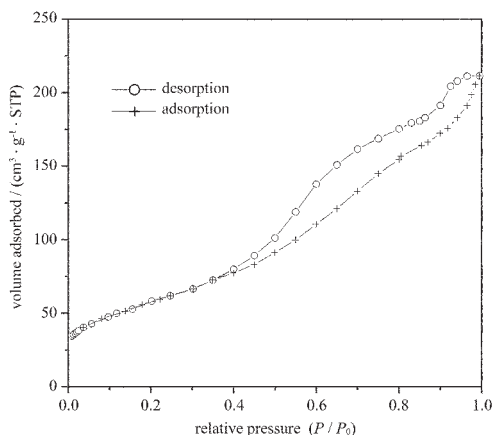
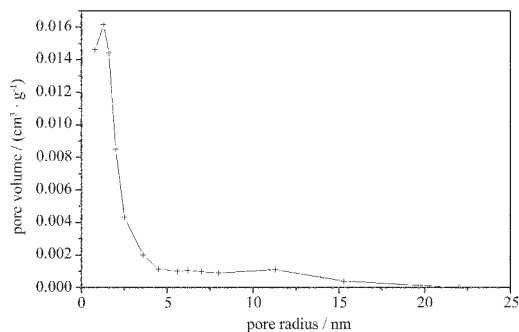


图 3 柱撑样品 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of pillared samples (a) $\text{Al}_{13}^{7+}\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$; (b) sample acclimated at 500 °C for 2.5 h图 4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 样品的 N_2 等温吸附脱附曲线Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 图 5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 样品孔径分布图Fig.5 Pore size distribution of sample $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

为 $45.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 经 Al_2O_3 柱撑以后, 所得产物比表面积高达 $212.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 4 给出了柱撑产物的 N_2 等温吸附脱附曲线, 图中明显的滞后环表明材料为一典型的多孔材料。图 5 是所得 Al_2O_3 柱撑产物的孔径分布图, 由图可见样品的平均孔径为 2.7 nm, 且

分布集中, 是一类新型的介孔材料。

有文献报道^[11], 采用与本文类似的方法在微米级层状钛酸盐中柱撑 Al_2O_3 , 即使采用正己胺进行预撑, 所得产物比表面积仅为 $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 且不具备孔径分布集中的特征。本文采用纳米级层状钛酸盐为主体化合物, 以短链烷基胺预撑, 不仅缩短了反应周期, 降低了成本, 而且可得到高比表面积和孔径分布集中的柱撑产物, 这可能是由于纳米级钛酸盐有助于柱撑过程中各步反应地进行, 实现层状空间的完全柱撑有利于得到高比表面积和孔径分布集中的柱撑产物, 具体机理还有待于进一步研究。

3 结 论

本文以 20 nm TiO_2 为原料, 通过固相反应制备得到了纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 。以所得纳米 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 为主体, 通过引入客体 Keggin 离子的方法, 制备得到了高比表面、孔径分布集中的 Al_2O_3 柱撑材料, 此材料在催化剂及催化剂载体方面具有潜在应用。本文的研究结果为制备高比表面积, 具有高温稳定单一孔结构的纳米复合氧化物提供了一条新的思路。

参 考 文 献

- [1] Masaru Y., Satoshi U., Shu Y. et al. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 174.
- [2] Zong-huai L., Kenta O., Hirofumi K. et al. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 473.
- [3] Fathi K., Takayoshi S., Fujio M. et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 841.
- [4] LIU Yan(刘 燕), GUO Can-Xiong(郭灿雄), SUN Peng(孙鹏) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, *18*, 166.
- [5] Soofin C., Tzun-Chin W. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*(7), 1283.
- [6] Li D., Yang J., Zhang L. L. et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1796.
- [7] LIU Yu-Ming(刘玉明) *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **1994**, *9*(1), 83.
- [8] Yang J., Li D., Wang H. Z. et al. *Mater. Lett.*, **2001**, *50*, 230.
- [9] Choy J. H., Han Y. S., Park N. G. et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2232.
- [10] Sasaki T., Wantanabe M., Komatsu Y. et al. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*(14), 2265.
- [11] Cheng S. F., Wang T. C. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1988.

Preparation of Al₂O₃ Pillared Nanoscale Titanate with High Surface Area

YANG Juan^{*.1} DING Jian-Fang¹ ZHANG Li-Li² LU Lu-De² WANG Xin²

(¹*School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013*)

(²*Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

Nanoscale layered K₂Ti₄O₉ was prepared by solid-state method using nanoscale TiO₂ with average particle size of 20 nm as the raw material. The obtained nanoscale K₂Ti₄O₉ was further used as the host material for the preparation of Al₂O₃ pillared K₂Ti₄O₉ and the K₂Ti₄O₉ was undergone H⁺-exchange, alkylamine-pre-expansion, Keggin-pillaring and heat-treatment. The products were characterized by XRD, TEM and BET methods. The interlayer distance of K₂Ti₄O₉ was expanded step by step during the pillaring procedure and the Al₂O₃ pillared H₂Ti₄O₉ with narrow pore-size distribution and high surface area (212.8 m²·g⁻¹) was obtained.

Keywords: layered titanate pillaring surface area pore-size distribution